(19) World Intellectual Property Organization International Bureau



(43) International Publication Date 25 January 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) International Publication Number WO 01/05366 A1

(51) International Patent Classification7:

A61K 7/42

- (21) International Application Number: PCT/US00/19459
- (22) International Filing Date: 14 July 2000 (14.07.2000)
- (25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data: 60/144,264

15 July 1999 (15.07.1999) US

- (71) Applicant: PLAYTEX PRODUCTS, INC. [US/US]; 300 Nyala Farms Road, Westport, CT 06880 (US).
- (72) Inventors: RUSSO, Thomas; 27 Woodside Avenue, Newton, NJ 07860 (US). HOURIHAN, Joseph; 28 Woodlawn Terrace, Cedar Grove, NJ 07009 (US). SANOGUEIRA, James; 4 Kimmissy Court, Suffern, NY 10901 (US).
- (74) Agent: RUGGIERO, Charles, N., J.; Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P., 9th floor, One Landmark Square, Stamford, CT 06901-2682 (US).

- (81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

With international search report.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

1/05366 A

(54) Title: SUNSCREEN AEROSOL COMPOSITION

WO 01/05366 PCT/US00/19459

SUNSCREEN AEROSOL COMPOSITION

BACKGROUND OF THE INVENTION

I. Field of the Invention

5

20

25

The present invention relates to sunscreens. More particularly, the present invention relates to sunscreen compositions dispensed in the form of an aerosol product that foams.

II. Description of the Prior Art

Sunscreen compositions are applied to the skin to protect the skin from the sun's ultraviolet rays that can lead to erythema, a reddening of the skin also known as sunburn. Sunlight or ultraviolet radiation in the UV-B range has a wavelength of 290nm to 320nm and is known to be the primary cause of sunburn. Ultraviolet rays at a wavelength of 320nm to 400nm, known as UV-A radiation, produces tanning of the skin. However, in the process of doing so, the UV-A rays can damage or harm the skin.

Besides the immediate malady of sunburn, excessive sunlight exposure can lead to skin disorders. For instance, prolonged and constant exposure to the sun may lead to actinic keratoses and carcinomas.

Another long-term effect is premature aging of the skin. This condition is characterized by skin that is wrinkled, cracked and has lost its elasticity.

As stated above, sunscreens are typically formulated with the goal of inhibiting skin damage from the sun's rays. The sunscreen composition filters or blocks the harmful UV-A and UV-B rays that can damage and harm the skin. It is believed that sunscreen agents accomplish this by absorbing the UV-A and/or UV-B rays.

In general, sunscreen compositions are oil and water emulsions. In this system, the UV-absorbing compounds are typically incorporated into the oil phase.

Sunscreens may also include physical or inorganic metal oxides that block the sun's rays. Titanium dioxide and zinc oxide are commonly used for this purpose.

Consumers consider many factors when purchasing a sunscreen product. One of the most important considerations is the sun protection factor (SPF). This determines the amount of protection that the sunscreen composition provides over a given period of time. There are many to choose from and selection will be based upon the consumer's needs. The consumer also gives consideration to the substantivity of the product, that is how durable is the product after applying it over the skin. This effects how often the composition will need to be applied when the consumer is out in the sun. A third consideration is product feel and how well the product spreads over the skin. Typically, consumers want a product that feels smooth and silky and be applied in a smooth continuous film over the skin. Another factor is the shelf life of the product, which is determined by the chemical and physical stability of the sunscreen composition. In addition, product form will also play a part since there is a variety of choices such as lotions, gels, creams, sprays, and aerosols that are available. Form preference could ultimately determine whether the consumer decides to purchase the product.

The unique product forms can be appealing to many consumers who are looking for something different. Sunscreens that are made in the form of an aerosol are not commonplace, particularly, aerosols that deliver the product as a foam.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

5

10

15

20

25

30

It is an object of the present invention to provide a sunscreen composition that is dispensed as an aerosol product in the form of a foam.

It is also an object of the present invention to provide such a sunscreen composition that delivers superior foam quality.

It is another object of the present invention to provide such a sunscreen composition that is effective in protecting the skin against UV-A and UV-B rays.

It is still another object of the present invention to provide such a sunscreen composition that spreads uniformly over the skin.

To accomplish the foregoing objects and advantages, the present invention, in brief summary, is a sunscreen composition that is dispensed as an aerosol product. The composition contains a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant. In a preferred embodiment, the sunscreen composition also contains an emollient, a humectant, a preservative/antioxidant, and water.

Furthermore, the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion must be about 1:4 to about 5:1.2. More preferably, the ratio is about 1:1 to about 5:1.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is a sunscreen composition in the form of an aerosol comprising a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant.

Sunscreen agents

5

10

15

20

The sunscreen agents that can be used in the present invention must be capable of absorbing or blocking the harmful effects of ultraviolet radiation. In addition, they must be non-toxic and non-irritating when applied to the skin. Suitable sunscreen agents include, for example, para-aminobenzoic acid (PABA), benzophenone-1, benzophenone-2, benzophenone-3, benzophenone-4, benzophenone-6, benzophenone-8, benzophenone-12, methoxycinnamate, ethyl dihydroxypropyl-PABA, glyceryl PABA, homosalate, methyl anthranilate, octocrylene, octyl dimethyl PABA, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, PABA, 2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid, triethanolamine salicylate, 3-(4-

WO 01/05366 PCT/US00/19459

methylbenzylidene)-camphor, red petrolatum, and mixtures thereof. The preferred sunscreen agents are octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, benzophenone-3, and mixtures thereof.

The sunscreen agents may be present in an amount about 1 wt.% to about 40 wt.% of the total weight of the composition of the present invention. The total amount of sunscreen agents in the composition will depend upon the sun protection factor (SPF) desired. Normally, the higher the SPF, the greater the total amount of sunscreen agents. Preferably, the sunscreen agents are included at about 4 wt.% to about 30 wt.%.

Emulsifiers

15

20

25

An emulsifier is an essential component of the present invention. An emulsifier enables two or more immiscible liquids to be combined homogeneously, while increasing the viscosity of the composition.

Moreover, the emulsifier acts to stabilize the composition. Emulsifiers that may be used in the present invention include sorbitan oleate, sorbitan sesquioleate, sorbitan isostearate, sorbitan trioleate, polyglyceryl-3-diisostearate, polyglycerol esters of oleic/isostearic acid, polyglyceryl-6 hexaricinolate, polyglyceryl-4-oleate, polygylceryl-4 oleate/PEG-8 propylene glycol cocoate, oleamide DEA, sodium glyceryl oleate phosphate, hydrogenated vegetable glycerides phosphate and mixtures thereof.

Furthermore, one or more synthetic polymers may be used as an emulsifier. For example, PVP Eicosene copolymer, acrylates/C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate crosspolymer, acrylates/steareth-20 methacrylate copolymer, PEG-22/dodecyl glycol copolymer, PEG-45/dodecyl glycol copolymer, and mixtures thereof.

30

The preferred emulsifiers are PVP Eicosene copolymer, acrylates/ C_{10} - C_{30} alkyl acrylate crosspolymer, PEG-20 sorbitan isostearate, sorbitan isostearate, and mixtures thereof.

The one or more emulsifiers are present in a total amount about 0.01 wt.% to about 15 wt.% of the total weight of the composition of the present invention. Preferably, about 0.1 wt.% to about 3 wt.% of emulsifiers are used.

5

10

15

20

25

30

Foam Builder/Stabilizer

The composition of the present invention must include a foam builder/stabilizer. The preferred foam builder/stabilizer is cetyl phosphate, DEA cetyl phosphate, TEA myristate, TEA stearate, magnesium stearate, sodium stearate, potassium laurate, potassium ricinoleate, sodium cocoate, sodium tallowate, potassium castorate, sodium oleate, and mixtures thereof. The foam builder/stabilizer in an amount about 0.1 wt.% to about 5 wt.% must be added to the composition of the present invention. Preferably, the foam builder/stabilizer is present in an amount about 0.1 wt.% to about 3 wt.%.

Counterions

Counterions are in the composition of the present invention to neutralize components such as an emulsifier and a foam builders/stabilizer. Sodium hydroxide, potassium hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol, trisodium ethylenediaminetetraacetic acid, and mixtures thereof, are examples of suitable counterions used in the present invention. The preferred counterion is triethanolamine.

Counterion is present in an amount about 0.01 wt.% to about 8 wt.% in the composition of the present invention. Preferably, counterion is present in an amount about 1 wt.% to about 5 wt.%.

A critical feature of the present invention is the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion. To ensure superior foam quality and integrity, the ratio must be about 1:4 to about 5:1.2. Preferably, the ratio is about 1:1 to about 5:1.

Propellant

The propellant must be capable of producing a sufficient pressure for expelling the composition from an aerosol container. Furthermore, the propellant must be non-irritating, non-toxic and compatible with the ingredients used in the composition. Suitable propellants are butane, isobutane, propane, dimethyl ether, dichlorodifluoromethane, tetrafluoromethane, dichlorotetrafluoroethane, chlorodifluoromethane, difluoroethane, and mixtures thereof. The preferred propellant of the present invention is a blend of isobutane and propane, commonly known as A-46 propellant. Propellant is present in the range about 3 wt.% to about 15 wt.% of the present invention. Preferably, the propellant is about 5 wt.% to about 9 wt.%.

Water

10

^r 20

25

30

The composition of the present invention optionally can have water.

Water can be present in an amount up to about 80 wt.%, preferably, from 30 wt.% to 70 wt.% of water.

Emollients

The present composition may additionally contain one or more emollients. An emollient provides a softening or soothing effect on the skin surface and is generally considered safe for topical use. Emollients also help control the rate of evaporation and the tackiness of the composition. Preferred emollients include mineral oil, lanolin oil, coconut oil, cocoa butter, olive oil, aloe extracts, jojoba oils, castor oil, fatty acids such as oleic and stearic, fatty alcohols such as cetyl and hexadecyl (ENJAY), diisopropyl adipate, hydroxybenzoate esters, benzoic acid esters of C₉-C₁₅ alcohols, isononyl iso-nonanoate, alkanes such as mineral oil, silicones such as dimethyl polysiloxane, ethers such as polyoxypropylene butyl ethers and polyoxypropylene cetyl ethers, and C₁₂-C₁₅ alkyl benzoates, and mixtures thereof. The most preferred emollients are hydroxybenzoate esters, aloe vera, C₁₂-C₁₅ alkyl benzoates, and mixtures thereof.

Emollient is present in an amount about 1 wt.% to about 20 wt.% of the total weight of the composition. The preferred amount of emollient is

WO 01/05366 PCT/US00/19459

about 2 wt.% to about 15 wt.%, and most preferrably about 4 wt.% to about 10 wt.%.

Humectants

5

15

A moistening agent, such as a humectant, may be incorporated into the present invention. Suitable humectants include glycerin, polyethylene glycol, polypropylene glycol, sorbitol, PEG-4, and mixtures thereof.

One or more humectants are optionally present at about 0.5 wt.% to about 8 wt.% in the present invention. Preferably, about 1 wt.% to about 5 wt.% of humectants may be used.

Titanium dioxide

Optionally, titanium dioxide may be added to the composition of the present invention. This material is generally considered safe for topical use since it is physiologically inert and has a low degree of irritation and toxicity. It functions by reflecting and absorbing sunlight. In the present invention, the titanium dioxide is suspended throughout the composition.

The composition of the present invention may have about 0.5 wt.% to about 10 wt.% of titanium dioxide. Preferably, there is present about 1 wt.% to about 3 wt.% titanium dioxide.

Preservatives/Antioxidants

Optionally, preservatives/antioxidants may be in the present composition. Diazolidinyl urea, iodopropynyl butylcarbamate, vitamin E, vitamin E acetate, vitamin C, butylated hydroxytoluene, methylparaben, and mixtures thereof may be a preservative/antioxidant in the present composition.

30

25

One or more preservatives/antioxidants may be present in an amount about 0.01 wt.% to about 2 wt.% of the total weight of the present invention. Preferably, one or more preservatives/antioxidants are present in an amount about 0.1 wt.% to about 1 wt.%.

Rheological Additives

The present invention may include a rheological additive, such as magnesium aluminum silicate, hydroxypropyl cellulose, carbomer, cellulose, guar gum, xanthan gum, bentonite, acrylate copolymers, and mixtures thereof. The rheological additive assists in building the viscosity of the present invention.

The rheological additive may optionally be present at about 0.05 wt.% to about 5 wt.% in the composition of the present invention. Preferably, about 0.1 wt.% to about 2 wt.% of rheological additives are present in the present composition.

Optional Additives

The sunscreen composition of the present invention may also contain optional additives. For instance, a fragrance, colorant, plant extract, absorbent, waterproofing agent, and mixtures thereof may be included.

20 Process

25

30

The process used to manufacture the present invention must be capable of forming a homogeneous composition that can be sprayed or dispensed from an aerosol can.

Typically, aerosol products are made by filling a concentrate into a can and then filling the can with propellant under vacuum conditions.

The concentrate of the present invention may be prepared by using techniques and methods well known in the art. In general, ingredients are incorporated by mixing and applying heat if necessary, until the concentrate is uniform and homogeneous. If necessary, the concentrate may be homogenized to ensure homogeneity.

WO 01/05366 PCT/US00/19459

The concentrate is then placed in an aerosol can which is later filled with propellant.

Having thus described the present invention with particular reference to preferred embodiments thereof, it will be apparent that various changes and modifications may be made therein without departing from the spirit and scope of the invention as defined in the appended claims.

25

WHAT IS CLAIMED IS:

- A sunscreen composition comprising:
- (a) a sunscreen agent;
- (b) an emulsifier:
- (c) a foam builder/stabilizer;
- (d) a counterion; and
- (e) a propellant.
- 10 2. The composition of claim 1, wherein said ratio of foam builder/stabilizer to said counterion is about 1:4 to about 5:1.2.
- The composition of claim 1, wherein said foam builder/stabilizer is selected from the group consisting of cetyl phosphate,
 DEA cetyl phosphate, sodium stearate, potassium ricinoleate, sodium tallowate, and mixtures thereof.
- 4. The composition of claim 1, wherein said foam builder/stabilizer is about 0.1 wt.% to about 5 wt.% of the total weight of the composition.
 - 5. The composition of claim 1, wherein said counterion is selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol, trisodium ethylenediaminetetraacetic acid, and mixtures thereof.
 - 6. The composition of claim 1, wherein said counterion is about 0.01 wt.% to about 8 wt.% of the total weight of the composition.
- 7. The composition of claim 1, wherein said sunscreen agent is about 4 wt.% to about 30 wt.% of the total weight of the composition.

15

25

- 8. The composition of claim 7, wherein said sunscreen agent is selected from the group consisting of benzophenone-3, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, homosalate, and mixtures thereof.
- 5 9. The composition of claim 1, wherein said emulsifier is about 0.01 wt.% to about 15 wt.% of the total weight of the composition.
 - 10. The composition of claim 9, wherein said emulsifier is selected from the group consisting of PVP Eicosene copolymer, sorbitan isostearate, acrylates/ C_{10} - C_{30} alkyl acrylate crosspolymer, PEG-20 sorbitan isostearate, and mixtures thereof.
 - 11. The composition of claim 1, wherein said propellant is a blend of isobutane and propane.
 - 12. The composition of claim 1, further comprising water.
 - 13. The composition of claim 1, further comprising an emollient.
- 14. The composition of claim 13, wherein said emollient is selected from the group consisting of hydroxybenzoate esters, C₁₂-C₁₅ alkyl benzoates, aloe vera, and mixtures thereof.
 - 15. The composition of claim 1, further comprising a humectant.
 - 16. The composition of claim 15, wherein said humectant is PEG-4.
- 17. The composition of claim 1, further comprising titanium 30 dioxide.
 - 18. The composition of claim 1, further comprising a rheological additive.

- 19. The composition of claim 18, wherein said rheological additive is magnesium aluminum silicate.
- 20. The composition of claim 1, further comprising apreservative/antioxidant.

- 21. The composition of claim 20, wherein said preservative/antioxidant is selected from the group consisting of diazolidinyl urea, iodopropynyl butylcarbamate, vitamin E, vitamin E acetate, vitamin C, butylated hydroxytoluene, methylparaben, and mixtures thereof.
- 22. The composition of claim 1, further comprising optional ingredients selected from the group consisting of a fragrance, colorant, plant extract, absorbent, waterproofing agent, and mixtures thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US00/19459

							
IPC(7)	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER :A6IK 7/42						
US CL According	:424/59 to International Patent Classification (IPC) or to be	oth national classification and IPC					
	LDS SEARCHED						
Minimum e	documentation searched (classification system follo-	wed by classification symbols)					
U.S. ;	424/59						
Documenta	ation searched other than minimum documentation to	the extent that such documents are included	in the fields searched				
Electronic	data base consulted during the international search	(name of data base and, where practicabl	e, search terms used)				
C. DOC	CUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Y.P	EP 0,791,353 A1 (SHISEIDO COM	ADANY I DAITED) 27 America					
•••	1999, see entire document.	TPAINT LIMITED) 27 August	1-22				
,							
	-		}				
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.							
	cus) estegories of cited documents:	*T* later document published after the interr	national filing date or priority				
A* doc to b	nument defining the general state of the art which is not considered be of particular relevance	date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the i	nvention				
	ter document published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance, the considered novel or cannot be considered	claimed invention cannot be d to involve an inventive step				
cite	ument which may throw doubts on priority claim(s) or which is d to establish the publication date of another citation or other cial reason (as specified)	when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the	claumed mixenteen cannot be				
O" doc	ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive a combined with one or more other such of being obvious to a person skilled in the	tep when the document is locuments, such combination				
P* docs the	ument published prior to the international filing date but later than priority date claimed	amily:					
Date of the a	ate of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report						
23 AUGUST 2000 3 0 AUG 2000							
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Authorized officer							
Washington, D.C. 20231 Raj Baya, Ph.D.							
acsimile No		Telephone No. (703) 308-2423	U				

⑩日本国特許庁(JP)

10 特許出願公表

⑫ 公 表 特 許 公 報 (A)

平4-506587

@公表 平成4年(1992)11月12日

©Int.Cl. 5 H 01 L 21/20 21/302 識別記号

庁内整理番号 9171-4M 7353-4M 審 査 請 求 有 予備審査請求 有

部門(区分) 7(2)

(全 8 頁)

会発明の名称 薄い絶縁体上シリコン層の製造方法

②特 類 平2-513813 ⑤②出 類 平2(1990)9月28日 ●翻訳文提出日 平4(1992)3月30日
 ●国際出版 PCT/US90/05432
 ●国際公開番号 WOSI/05366
 ●国際公開日 平3(1991)4月18日

優先権主張 Ø1989年9月29日@米国(US)⑩414,225

@発 明 者 ゴッドベイ, デビット ジェー

アメリカ合衆国,ワシントン,デイー。シー。20375-5000,ネイ

パル リサーチ ラポラトリー, コード 6816

勿出 願 人 アメリカ合衆国

アメリカ合衆国, ワシントン, ディー。シー。20375-5000, ネイ

パル リサーチ ラポラトリー。

⑩代理人 介理士 茑 程夫 外1名

⑩指 定 国 AT(広域特許),BE(広域特許),CA,CH(広域特許),DE(広域特許),DK(広域特許),ES(広域特許),FR(広域特許),GB(広域特許),IT(広域特許),JP,KR,LU(広域特許),NL(広域特許),SE

(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. 以下の投稿:

1 つまたはそれ以上のケイ実基板を選択し;

数! つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも! つの上にケイ素とその他の IV 製元素との合金からなる エッチストップ層を形成し:

数エッチストップ層の上にケイ素キャップ層を形式 : .

数ケイ素キャップ層を侵域的基板に結合し;そして 同記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも 1つおよび収記エッチストップ層を、前記ケイ素キャップ層の下層部分を除去することなく除去し、それに より質記ケイ素キャップ層の下層部分を於記機械的基 板上に残し、半導体摩膠を形成する

からなる、半等体構造物が引続き形成され得る半等体 存履を形成する方法。

- 育記エッチストップ層がケイ素 スズ合金からなる 疎求項1記載の方法。
- 3. 買記エッチストップ層がケイ素・釣合金からなる買求項1記載の方法。
- 4. 育配ニッチストップ層がケイ素ーゲルマニウム合金からなる請求項1記載の方法。
- 5. 可配ケイ素ーゲルマニウム合金が次式: Si,...Ge。 (x = 0 . 1 - 0 . 5) の組成を有する請求項(記載の方法。

- 6. 町配エッチストップ層を形成する皮膚がケイ素とも う1つ駅の収扱元素との合金の層を付着ませることからなる請求項!記載の方法。
- 7. 約配合金がケイまーゲルマニウム合金からなる関求項を記載の方法。
- 8. 貧配合金がケイ素 スズ合金からなる韓東項 6 配銀の方件。
- 8. 配配合金がケイ素ー総合金からなる意文項を配載の 方法。
- : 0. ケイ素キャップ層を機能的基板に結合する自記段階が以下のその他の段階:

育記ケイ素キャップ層の奪出面に二酸化ケイ素の層 を形成し:

| 軟記機械的基度の電出面に二酸化ケイ素の層を形成し:

上記二酸化ケイ素の質量を接触させ;そして 上記二酸化ケイ素の質量側に結合を形成するために、

からなる難求項1記載の方法。

それらの質用を加熱する

11. ケイ素キャップ層を機械的基板に結合する前記股階が以下の段階:

ロ記ケイ素キャップ層の質出面に二酸化ケイ素の層 も形成し:

二酸化ケイ素の前記層と前記機械的基督を接触させ: そして 二酸化ケイ素の耐配度と前配数域的基度との間に結合を形成するためにそれらを加熱する

からなる請求項1記載の方法。

12. ケイ素キャップ腺を微敏的基板に結合する釘む及用 が以下の段階:

記記機能的基板の郵出面に二酸化ケイ素の層を形成し:

二酸化ケイ素の前記層と打記ケイ素キャップ層を接触させ:

二酸化ケイ素の質配用と質配ケイ素キャップ層との 関に結合を形成するためにそれらを加熱する からなる西水項 1 記載の方法。

18.1つまたはそれ以上のケイ素系板の少なくともよつ およびニッチストップ層を除去する前記段階が以下の 段階:

前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも 1つの一部を機械的に除去し;

前記 1 つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも 1 つの残認および軟記エッチストップ層の一部を選択 的エッチング料で選択的エッチングを行い:そして

衣記エッチストップ層の表記を、数エッチストップ 層を選択的に除去する第2のニッチング剤でニッチングを行う

からなる誰求項1記載の方法。

14、 育花1つまたはそれ以上の盆板が少なくとも第1台

- 17、 町配種設備がケイ業ー総合金から構成されるように、 初記イオンが軽イオンからなる資本項15配数の方法。
- 1.8. 前記建設層がケイ業ーゲルマニウム合金から機成されるように、前記イオンがゲルマニウムイオンからなる間が項1.5 記載の方法。
- 18. 哲記エッチストップ庫が第1エッチストップ層であり、そして数エッチストップ層を形成する段階が以下の段階:

育記第1エッチストップ層の上にスペーサー層を形成し:

酸スペーサー扉の上にケイ素-ゲルマニウム合金からなる第2エッチストップ層を形成し;そして

数算 2 エッチストップ層の上にケイ素キャップ層を 形成する

からなり、そして

和配除去及幣が、衣配ケイ素キャップ棚の下層部分を除去することなく、育配ケイ素基板ならびにお記事 1 および第2 ニッテストップ層を除去する、請求項1 記載の方法。

2 0. 育記電設局がケイ紫ーゲルマニウム合金から構成されるように、前記イオンがゲルマニウムイオンからなる意味項19 記載の方法。

特表平4-506587(2)

よび第2番板であり、数第1番板が前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つであり、前記エッチストップ層が第1エッチストップ層であり、前記ケイ素キャップ層が第1ケイ素キャップ層であり、そして21下の段階:

救記官2番板の上にケイ乗ーゲルマニウム合金からなる追加のエッチストップ層を形式し:

放産窓のエッチストップ層の上に適加のケイ素キャップ層を形成し:

和記機械的基板の、初記第1ケイ素基板側とは反対 の面に初記第2ケイ素基板を結合し;そして

をさらに含む欝朶項1記載の方法。

- 15. 前記エッチストップ層を形成する段階が、前記ケイ 素層中に風数されたケイ業・再該元素合金層を形成す るために、ケイ素以外の再該元素イオンを育記ケイ素 層中に見め込むことからなる請求項:記載の方法。
- 16. 前記載設層がケイ素ースズ合金から構成されるよう に、前記イオンがスズイオンからなる請求項15記載 の方法。

明日春

存い絶談体上シリコン層の製造方法

発明の背景

本発明は、絶数体上シリコン構造を製造する方法、及び特にシリコン・ゲルマニウム合金を含む新規なエッテストップ(etch stop) を使用したそのような構造の製造に関する。

背景の説明

超高色度無数回路(VLSI)の現及者において、トランジスター及び半等体機造の寸抜は1マイクロメーター以下に小さくなり、多くの新しい問題に取り組まなければならない。一般に、より大きな分離がデバイス度で必要とされる。CMOSを適用するため、この分離はラッチアップ(latch-up)を防止しなければならない。同等に、この増加された分離は、可能なチップ空間を観性にして接供されるべきではない。

 この技術の一般的実施例は、R.J. Lineback、SO] チップへの風数酸化物の個字経路(Buried Oxide Marks Route to SOI Chips)', <u>Blactornics Veek</u>, Oct, 1, 1984, pp. 11-12による絵文に示されている。

この動文に示されているように、酸素イオンは基ゼシリコン中に最致酸化物層を形成するため、基板シリコン中に住人される。その後、注入物は2時間アニール化され、そのため、是致酸化物上に彼たわるシリコン部分は単結品シリコンとなる。その後、種々の半導体デバイスは単結品層上に形成される。下低りされた複数酸化物は、 隣接するデバイス及び基板部分の間に分離を提供する。

SIMOXが見込みのある技術であるにもかかわらず、 活性デバイス領域中の注入により発生した連続配位は、 材料の性能を割戻する。さらに、粗壓な品質の建設機化 物は裏側のチャネル層電をもたらす。

SIMOXの代わりとして、絶縁体上シリコンの結合 およびエッチパック[Bood and atch back silicon-on--insulator(88501)]は、複数酸化物における欠届および 電荷トラッピング状態の少ない、よりきれいな悪化物/ シリコンインターフェースの利点を有する。

この材料はシードおよび/またはハンドルウェーハを 酸化することにより発生し、2個のウェーハを結合する ことが引載き行われる。活性デバイス個域は、望ましい フィルム厚さに折り重ね、及びエッチングによりシード ウェーハ上に発生する。この技術は600nmiのSO1 特表平4-506587 (3)

の製造に適当であるにもかかわらず、エッチストップの 存在は 5 0 0 n m またはそれ以下の時び厚みを持つ S O 1 ウェーハモ運成するために必須である。

発明の要約

従って、本発明の目的は改善された絶縁体上シリコン (SOI)の製造方法である。

本契明のその他の目的は、最終シリコン層が実質的に 両一で欠陥が無い絶縁体上シリコン方法を提供すること である。

さらに本発明のその他の目的は、改善された絶縁体上 シリコンの製造方法を提供することであり、拡方法に許いては最終シリコン層のエッチングは最終シリコン層中 の践存のドーパントおよび欠陥を残すことなく、より正

準に舞却することができる。

本角明の他の目的は、500nmまたはそれ以下の呼び厚みを存するSOIウエーハを生じることである。

これら、及び本発明の他の目的は、欠陥の無いデバイス 気で変現される。ストレン・テストップ層はシリコンを 変現される。ストレイドニッチストップ層はシリコンケ ルマニウムト・放エッチストップ層はシリコンケ ルマニウムト・放エッチストップ層はショントレイ ドエストップを表示された後、ケイリコストレイ 原は機械的差板に起成された後、、シリコ までは最初を 変更に変更に変更が に変更に変更が に変更が に変更が

古い方法に対する本見明の利点は、分子線エピタキシーまたは化学裏章のような技術を使用し、それによって欠陥の混入を最小限にして、エッチストップがウエーハ中で成長することである。

エッチストップ層を生じる代替方法がゲルマニウムのイオン注入によるにもかかわらず、注人段階は必要ではない。 さらに、ゲルマニウムがシリコン中で電気的に活性なドーパントでないので、幾存Pでまたは n * ドービングが引き続く工程の後に残らない。

本発明の他の目的、特徴及び利点は以下に記載され、 請求項に対象された好ましい実施例の辞組から当業者に 明らかであろう。

図面の簡単な説明

低付の図面に関して考慮するとき以下の幹額を参照することにより、より良く理解されるのと問題に本発明のより完全な評価、及びその付配する利点の多くは容易に得られるだろう。

図 1 はシードウエーハ(seed water)の設明図である。 図 2 はハンドルウエーハ(handle water)の説明図である。 図 3 は一緒に結合されたシード及びハンドルウエーハ の説明図である。

図 4 は、ラップ仕上げ及び書きの後の図 8 の構造の説 明図である。

図 5 は、シリコン・ゲルマニウム合金層に選択的にエッチングした後の図 4 の機造の説明図である。

題をは好ましい具体例のSOI構造の製明器である。

図 7 は本発明の第二の具体側の説明区である。 図 8 は本発明の第二の具体側の結果として得られたS

O J 権 最 の 説 明 図 で ある。 図 8 及 び 1 0 は 本 発 明 の 第 三 の 具 体 例 の シー ド 及 ぴ ハ

ンドルウエーハの説明図である。 図 1 1 は、一緒に結合した砂の第三の具体例のシード 及びハンドルウエーハの説明図である。

図12は、第三の具体例の結果として得られたSO1 構造の数明図である。 図13は、本発明の集四の具体例のシードウェーハの 数明図である。

特表平4-506587 (4)

好ましい具体側の説明

見切の背景で述べた銘問題への解決は、「解体上シリコンの総合及びエッテバック(BESOI)技術「を使用する無いフィルムシリコンの組立品中のエッチストップとして、成長機Si.-aGex合金ストレインド層(an asegrown Si.-aGex alloy strained layer)を使用することである。

このプロセスにおいて、シリコン基板上にストレインド層ケイ素ーマグキシウム合金が、続いて厚き可愛のケイ素キャップが成品する。このキャップはデパイスが起立てられ、続いて結合され、輝くされ、そしてエッチバックされる領域であるので、キャップは欠陥を持たず不純でないことが重要である。

及に図面について特に図1について説明すると、組み込まれた(incorporated)エッチストップを含えるシリコンシードウェーハは次のように製造される。先ず、P又はロドーブ化シリコンウェーハ20が原命的なクリーニング操作を毛用いて推得される。液滑をれたウェーハ20は、次いでエピタキシャルクリコン又はゲルマニウムを成長させ得る系に入れられる。両分子ピームエピタキシー(MBE)及び化学素者(CVD)は、建独的に可ずのエピタキシャル成長手及である。簡単に取がスし、ウェーハを成長チャンパに入れ、続いて700~1100で、より好ましくは750~850で、そして最も好ましくは800~900でに加熱することにより、そのシ

リコン酸化物をその場で除去される。酸化物除去はシリコンフラックス中の加熱、又は希ガスイオンの要素(ポンパード)によっても可能である。

シリコン経費着22は次いでウェーハ20上で成長す る。本発明にとって必要ではないけれども、被害層22 はピッチング又はホールの無い平滑シリコン豊面を得る ことを助ける。この緩衝層22は約650℃の温度で、 100人~1μm厚の厚さに成長する。緩衝層22にと って好ましい承さは300~500人である。エッチス トップ層26は次いで装荷層22上で成長する。エッチ ストップ層24は分子ピームエピタキシー又は化学家意 のような技術によりシードウェーハ中に収長させること ができる。これらの成長技術は良く開発されており、シ ャープなシリコン/合金インターフェースを発生させ る。エッチストップ層 2 4 はSi,-z Ges 合金 (X=0.1 ~ 0.5) であってよい。より好ましくは $X = 0.2 \sim 0.4$ である。好ましい具体例においてエッチストップ篇24 はSi。、・Ge。。 合金であり、 紙装屋 2 2 上に 4 0 0 ~900でより好ましくは500~800でで成長させ られる。エッチストップ層24の厚さは100~5000 人の声である。より好ましい厚さは200~700℃で ある。エッチストップ層24はケイ煮と無及び鉛のような 性の第1V表元素からなる合金で構成されていてもよい。

ケイ素キャップ層 28は次いで厚さ 2 0 0 入~ 1 μ m 厚 きのシリコンゲルマニウム会会上で収益する。ケイ来を + ップ層は、より好ましくは500~800でで成長する。このエピタキシャルキャップ層26のドーピングタイプ及びドーピング機関は、配立でられるデバイスにより快定される。この発明でケイ素キャップ層26は10人の小ささまで成長させ降る。しかしながら、最近の技術で、%~%μmが実際の限度である。沈着に続いて図 1のシドウェーハは宝盘まで冷却され、成長系から敏去される。

翼 2 に示されているハンドルウェーハは、シリコンウ ェーハ20の表面を熱理化してSiO。のSOI絶録度 32を生じさせることにより作られる。ウェーハ80上 のA(100) フェースはSIO」に点好なインターフェー スを、そして良好なアニントロピックエッチ性質を提供 する。シードウェーハのエピタキシャル層26もまた酸 化されてその上に絶難層を生じる。シードウェーハ及び ハンドルウェーハは次いで図るに示すように互いに表面 を重ねられ、そのため絶無層28及び32が接触して絶 **暴着29を生じる。一方、図1のシードウェーハ又は図** 2のパンドルウェーハのどちらかのみが酸化されても図 3の絶滅層29が生じる。酸化物層28及び32の厚さ は、ハンドルウェーハとケイ素キャップ層26間の分離を 遊成するのに必要とされる厚さに依存して変わり得る。 これはSOI物質から組立てられる最終デバイスに依存 するであろう。

表面のシード及びハンドルウェーハのいずれかは無形

特表平4-506587 (**5**)

である。シードウェーハ及び基板ウェーハは次いで、及 気又は乾燥酸素のどちらかの酸化泵医気中的700 でよ りも高い森反で、接触しているウェーハモアニール化す ることにより結合される。スチーム中700~1000 ででの給合は強い結合対を生じるであるう。代わりの結 合技術はケニー(Kenny)への米国特許第3,332,137号及び アンティバス(Antypas)への米国特許第3,859,045号に記 載されている。

結合対(bonded pair) のSI仮娘20は今となっては 不必要である。その是初の用途はエピタキシャル着26 の形成及び維持のためであった。余分なSi仮装20は推 * な方法の一つにより除去される。例えばそれは原接に より機能的に及び/又は化学研磨に続くファ化水素=硝 **後一酢酸(HNA) 移放中でのエッチングにより除去さ** れる。HNAの使用は、書着「セミコンダクター」シリ コン (Semiconductor Silicon) 1973: (エレクトロケ ミカル ソサイエティ(Electrochemical Society),プリ ンセトン(Princeton),ニュージャージェ(NJ)、ハフ (Huff)及びパージェス(Burgess) 編》に若してある"コ ントロールド プリファレンシャル エッチング チク ノロジー(Controlled Preferential Etching Technology) * という表題中、第326頁にムラオカら(Muracka et al.) により討論されている。このように大部分の余 分なSi領域20は、ケイ書ーゲルマニウム会会エッチー ストップ目24上に約!~2μmのケイ者を推して除去 きれ、図4に示されているようにキャップ層26及びバルク領域30は絶縁層23により分離される。緩衝層22が使用されない場合、エッチング及び研算後に1~2μmのSi層20が残るであろう。研磨後、図4のウェーハは環接され、そしてストレイン感受性エッチング浴中に置かれる。図4に示されているように緩動層22を含む残留シリコン(1~2μm)は、ストレイン感受性又は選択エッチング液、供えば水吸化カリウム 100g、K・Cェ・O・4g及び水400ml中のプロパノール100mlからなるものを用いて、銀度初間ロータリエッチングシステム中25ででエッチングすることにより除去される。

例えば非ドーブ化シリコン層 2 0 と級書層 2 2 は 1 7 ~ 2 0 n m / 分の速度でエッチングすることを示していた。成長様Si...、Ce... 6 全は、1 7 : 1 よりも良い選択性で 1 n m / 分の速度でエッチングすることを示していた。従って、エッチングがストレインド6 全層 2 4 の 変 正 に選進した時、かなりのエッチング速度を示す。それは 8 0 n m ストレインド6 全層 2 4 でエッチストップ 領域 2 4 の 突破 のために約 1 時間を要する。 従って、その時間 置順中、ウェーハはそれがキャップ層 2 8 にまでエッチングされる貸に選択的エッチングから外されなければならない。

次に図5の株金は、ケイ素~ゲルマニウム合金層24 そ攻撃し選択的に始去する第二エッチングを被る。例3

は第二エッチングは、比率1:1:4のアンモニア、過 催化水素及び水からなっていてよい。

その後、区8のSO:標準が様々な半導体構造物を形成すべく更に加工されるために残る。

示されたエッチング速度及びこのニッチストップ/エッチング収系の洗燥性は、2 μmシリコンの除去と2 0 mmの均一厚さを要請される海化プロセスのために効果的である。本発明で使用され得る種々のエッチングについてもっと超近するために、その他の結合方法及びその他の機能的基板の代わりに、アパーナゼイ(Abernathey et al.) に発行された米国特許第4,601,779 号(1986年7月22日)が参考文献として本明細書に載る入れられる。

因でに示した第2の実施理様では、SOI・ウェーハ は、増加した密度を持つ3次元集を回路を製造するため に昔み重ねることができる。第1のシードウエーハは、 その上に、延老年42、シリコンーゲルマニウム・エー チーストップ篇64、次いでシリコンキャップ篇66を 成長させたS1乗車40を包含する。第2のシードウエ ーハはその上に延装度 5 2 、シリコンーゲルマニウム・ エッチーストップ層54、次いでシリコンキャップ層5 6 を成長させたSi惺葉 5 D を包含する。 並振ウエーハ は、シリコンウエーハ60を包含しそれは酸化されても の両側の表面上にSiO。の絶数質域 8 1 と 8 3 を 光皮 する。第1のシードウエーハは基板ウエーハの絶数収益 81に結合しておりそして第2のシードウエーハは並伝 ウエーハの絶縁仮域63に結合している。その構造物を 製造するのに使用される工程は、好ましい実施意象で使 用されたものと同じものである。異なるのは、第2のシ ードウエーハの形成とその次の、基板ウエーハの第2の **世化された領域への結合のみである。上述の結合工程が** 終了した後、亙7の精造は、次に、好ましい実施整様の 図1-8に関して上述のようにエッチングされて層40 、42、41、50、52、51が輸去されそしてさら に加工するための図8の構造を摂す。

図9に示してあるように、第3の実施理機では、シリコン基板70中へゲルマニウムイオンを複数することにより、シリコン・ゲルマニウム・エッチ・ストップ履7

2 が形成される。唯没したイオンは、シリコン-スズま たはシリコン・船合金を形成するためにスズまたは船で あってもよい。ゲルマニウムイオンの使用量は、第1の 実施理機で記載したような割合の合金が持られるのに充 分な量であるべきであり、モレてゲルマニウムイオン-エネルギーは、所望のエピ層の厚みを存るのに必要な道 当な是遺厚みのために選択されるべきである。図10な いし12で示した加工工程は、四1-6中で示しそして 砭明したような第1の実施整備のそれらと同様である。 従って、これらの加工工程の説明をここでは繰り返さな

図13に説明してある第4の実施整備では、2個の分 厳しているエッチストップ層の組み合わせモシリコン基 リコン基板 9 O 中に理及できましのエッチストッ 92を形成し、次にゲルマニウムイオンの理論によ り限定されたシリコンーゲルマニウム合金の第2のニッ チストップ層94を形成できるだろう。ホウ素イオンは、 シリコンーゲルマニウムエッチストップ舞り4の下側に 第1のエッチストップ層92を形成するのに充分なニュ ルギーで星没されるであろう。ホウ素とゲルマニウムイ オンは悪化物層96の形成の前後に埋設してよい。 別の 方法としては、分散しているエッチストップ篇 9 2 と 3 (は、二つのニッチストップ層を分散している財産着9 3 と共に、MBPまたはCVDにより配向成長的

(esitaxially)に成長させてもよい。

質の方法としては、一つのエッチストップ層は配向点 及的 (epitaxially)に成長させそして他のニッチストゥ プ肩を堪改してもよく、またはその逆にしてもよい。

二つのエッチストップ層の使用は、その水力素エッチ ストップ層92により、集合すればシリコン層90とエ ッチストップ層 9 2 のエッチング速度の止率により、質 く程の高い選択性をもたらす。また、節度無83とジリ コンーゲルマニウムエッチストップ層84を使用するこ とにより、いかなるホウ素のテール(tail)も最少になる であろう。図13の構造を加工した後、シリコン層90 とエッチストップ度 9 2 は、アパーナセイ(Abernather) の米国特許第4、601、778号中に示してあるよう に除去されるであろう。用93と94は、本発明の第1 の実施整権中に示しそして記述してあるようにして除去 されるであろう。

ここまで述べたのは、シリコン・ゲルマニウム合金を、 ポンドーアンドーニッテバック・シリコンーオンーイン シュレイター (tond-and- etchback sillcon-oninsulator)技術におけるエッチストップとして使用する ことによる影響・シリコン・オン・インシュレイター・ ウエーハ (silicon-on-insulator mafers)の作製方法で ある.

好ましい実施整備で記述したこの工程により、シリコ ンフィルムは、エッナストップSi。-.G e 。モ料用す

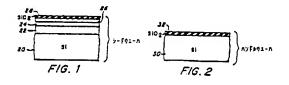
ることにより所望する程度に薄く成長させることができ

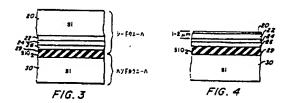
る。ニッチストップは、その材料中に成長し、それによ って、エッチストップの星役が不要なので、欠点のない デバイス領域の成長が可能になる。 ゲルマニウムはシリコン中では電気的に活性なドーパ

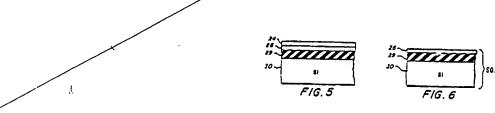
ント(dopant)ではないので、デバイスの性能はイオン化 したドーパントからのキャリヤー分散中心の存在により 気限されるものではない。 従って、 相補 デバイスは補償 なしに組み立てられる。その上、パックチャンネル (back channel)は、宇宙および防断技術の現存技術によ り簡単な方法で放射硬化できる。

この技術の別の用途は、X線マスクとして使用するた ぬのシリコン酸の作製も包含する。

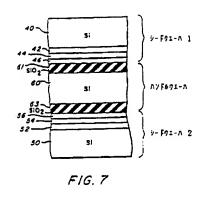
本発明の多数の変更と変形は、上記の表示を考慮に入 れれば可能である。従って、付其の請求の範囲内で、本 発明はここに特定的に記述がなくとも実施できるものと して麻痹できる。

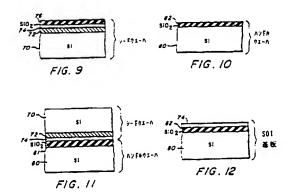


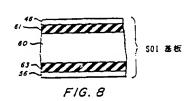


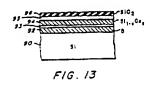


31表平4-506587**(7)**









		□ ₩	四 章 章		
					77/0590/05432
. CLASS	TK 4 7 64 81		- thingther the		<u> </u>
IPC (5): HD:L	21 /20			
U.S. C	L: 437/8	5			
	-				
	- 3		Construe	1	
	43	7724,25,62,33,54,85	126,132,247	7,915,972	8/23,
Ų,S.	:5.	7,24,26,62,33,54,05 .3,33,4,Dig L2, Dig 2; 156/655,657,662;			1 72, 01g 133, 01g
		Deramorana Barre ton		CHAMPION BETTER	
		4101100100100			
- 9051					
		3,959,045 (ANTIPA	2 2 Nov	1076	1-13
٨	25, A,	nee cols. 2-5.	3) 2) may	.,,,	• • • •
	LS, A.	4,891,329 (REJSPU see cols. 3-6.	N) CZ Jamus	Lry 1990	1-13
4	'.S, A,	4,851,078 (SHORI)	25 July 1	989	1-14
	ΰ\$, A.	4.230,505 (VC) 2 see cols. 2-4.	6 October 1	980	1 and 15-20
A	US. A,	3,997,381 (WANTAS	(S) 14 Dece	mber 1976	1 and 15-20
A	US, A.	4,601,779 (ABERNA see cols. 3-6.	(DOEY) 22 J	uly 1986	1 and 15-20
A	US, A.	3,721,565 (HAYS) see cols. 3-5.	20 March &	973	1-14
A	US, A,	4,255,208 (DELTS) see cals. 3-5.	30ER; 10 Me	rch 1961	1-14
	:	(constance	1)		
		****	-7'		the state of the s
.,	Charles of the ba				
દ					
'Y' 25		po (drawa gauge) de peseto d'arm podencia esa buga-pespe dide el di podencia esa buga-pespe dide el di			
-		or the damp sychologies was managed http://www.com/com/com/com/com/com/com/com/com/com/	<u>::</u>		
			<u></u>		
* 614	PMC & T40 A		Date of 4	-	
	OVERBER 19	190		9 1 JA1	y 1991
-	we generated a		: 711	250	

	PCT/US90/C5432				
A	J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 10, pt.1 15 November 1988, W.P. Magnare, "Bonding of silicone wafers for silicon-on-insulator", pages 6943-6948.	1-14			
٨	Appl. Phys. Lett., Vol. 43, No. 3, Ol August 1983, Y. Kisura, "Epitatial film transfer technique for provincing single crystals: fileen an insulating substrate", pages 263-253.	i-14			
	SERVATIONS WHENE CENTAN CLAIMS WERE FOUND WESTANCHASTY.				
	the state and the state with the state of the party design of the state (the state of the state				
	particular two artists to assume the assume find respond to the baseling or this Audit				
·0 <u>~</u>	, na nymbors — , than begin man rughin ha ghalla, a' thai unlayad blasor beard grown filian de this following a are as week" the control high an and anticary of influencements (see "An Car the Estemand dues" aggredistable;				
	That he served water or revenue to Legal or				
104	and the state of t				
'C <u>:</u>	y puls, typns, pt Dr. regerend abds over paper I lays awire brier i dock for han papellader. Hits belansenings nag orants of the septembers of degraphine for pulsah step cover puls, query fitting stephie.				
•□ ≃	require approved shorts have many among poet by the contained it, or concentry this interactional po in develop from the committee in Tig related; I so existed by them numbers	pre negat is redistract of			
***	Le sourcepte abune couré le paper add prinque affait acordung et parinque lay, me bispresseus l my pouveur d'édit parinque las que Fréines	hand hand & alleren and real			
٥.	به فاجعيش منهشي بهي هشد بدهيميسيس پد شميختند د فييينون				
~~	The desired of the beauty of the state of th				

特表平4-506587 (8)

第1頁の続き

⑦発 明 者 ヒューズ, ハロルド エル.

⑦発 明 者 クブ,フランシス ジェー

アメリカ合衆国,ワシントン,デイー。シー。20375-5000,ネイ

パル リサーチ ラポラトリー, コード 6816

アメリカ合衆国,ワシントン,デイー.シー.20375-5000,ネイ

パル リサーチ ラポラトリー, コード 6813

特表平4-506587 (8)

第1頁の続き

@発明者 ヒユーズ, ハロルド エル。

⑦発 明 者 クブ,フランシス ジェー

アメリカ合衆国, ワシントン, ディー。シー、20375-5000, ネイパル リサーチ ラポラトリー, コード 6816 アメリカ合衆国, ワシントン, ディー。シー、20375-5000, ネイパル リサーチ ラポラトリー, コード 6813